

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**METHOD AND DEVICE FOR GROWING SEMICONDUCTOR CRYSTAL FILM**

Patent Number: JP4170390  
Publication date: 1992-06-18  
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI  
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP4170390  
Application Number: JP19900296897 19901031  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C30B25/16; C30B29/38  
EC Classification:  
Equivalents: JP2632239B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To observe the growth of a crystal on a real-time basis in the growth method in which a gaseous reactant is injected on a heated substrate in a reaction vessel by observing the beam of specified wavelength emitted from the substrate surface.

**CONSTITUTION:** GaN is grown on a sapphire substrate 1 by MOCVD, for example. In this case, the substrate 1 (C face) is placed on a susceptor 4, a reaction vessel 6 is evacuated by a vacuum pump 9, and the internal atmosphere is replaced by H<sub>2</sub>. H<sub>2</sub> is further supplied to the vessel 6 from a gaseous reactant injection pipe 2 and an auxiliary injection pipe 3, and the susceptor 4 is heated to 1150 deg.C and kept at that temp. for 10min to remove the oxide film on the sapphire surface. The substrate 1 is then cooled to 993 deg.C and allowed to stand until the temp. is stabilized, and H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> are supplied from the pipe 3 and NH<sub>3</sub> from the pipe 2. Subsequently, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> and trimethylgallium are injected from the pipe 2 to grow an epitaxial crystal film on the substrate 1. The IR rays emitted from the crystal film are detected by a monochromatic radiation thermometer in the narrow wavelength range capable of measuring the IR intensity at 0.96μm.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-170390

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 30 B 25/16  
29/38  
// H 01 L 21/205

識別記号

庁内整理番号

D

7821-4G  
7821-4G  
7739-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)6月18日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全30頁)

⑮ 発明の名称 半導体結晶膜の成長方法および装置

⑯ 特 願 平2-296897

⑰ 出 願 平2(1990)10月31日

⑱ 発 明 者 中 村 修 二 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社  
内

⑲ 出 願 人 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100

⑳ 代 理 人 弁理士 豊 恬 康 弘

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体結晶膜の成長方法および装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 閉鎖チャンバー内に、加熱状態でおかれる基板に反応ガスを噴射して半導体結晶膜を生成させる半導体結晶膜の成長方法において、

半導体結晶膜が成長される基板表面から放射される特定波長の光線を観測して、半導体結晶膜の成長膜の厚さを観測することを特徴とする半導体結晶膜の成長方法。

(2) 閉鎖チャンバー内に、加熱状態でおかれる基板に反応ガスを噴射して半導体結晶膜を生成させる半導体結晶膜の成長方法において、

半導体結晶膜が成長される基板表面に、特定波長の光線を照射し、その反射光を観測して、半導体結晶膜の成長膜の厚さを観測することを特徴とする半導体結晶膜の成長方法。

(3) 閉鎖チャンバーと、基板を載せるサセブ

ターと、基板に向かって反応ガスを噴射する反応ガス噴射管とを備える半導体結晶膜の成長装置において、

閉鎖チャンバー内に、基板に向かって不活性なガスを噴射する透明の副噴射管を配設し、副噴射管の一部を閉鎖チャンバー外に突出させ、さらに、副噴射管の閉鎖チャンバー外突出部分に、エビタキシャル結晶膜から放射される光線を検出する光線センサーを設けたことを特徴とする半導体結晶膜の成長装置。

## 3. 発明の詳細な説明

### 【産業上の利用分野】

この発明は、主として窒素化合物の半導体結晶膜を成長する方法と装置に関し、とくに、基板の表面に成長されるエビタキシャル結晶膜の厚さをリアルタイムに観測できる半導体結晶膜の成長方法とその装置に関する。

### 【従来の技術】

基板の表面にエビタキシャル結晶膜を成長させ

るMOCVD法は、リアルタイムで結晶成長の状態を示す情報を導くことができない。

一方、MBE装置は、RHEED法が開発されて、結晶成長をリアルタイムで観測できるようになり、飛躍的に成長技術が進歩した。

#### 【発明が解決しようとする課題】

MBE装置の結晶成長を観測するRHEED法は、真空中でエピタキシャル結晶膜に電子線を照射して、結晶状態を測定する。このため、 $1 \times 10^{-10}$ トール以上の高真空にして測定する必要がある。MOCVD法ではこのような高真空での反応ができないので、この方法をMOCVD法に利用して、エピタキシャル結晶膜の状態を観測することはできない。

この発明は、MOCVD法においてエピタキシャル結晶膜の膜厚をリアルタイムに測定することを目的に開発されたもので、この発明の重要な目的は、簡単な構造で、エピタキシャル結晶膜の膜厚をリアルタイムで測定することができる半導体

シャル結晶膜から放射される光線は、副噴射管を通過して光線センサーに検出される。

この発明の好ましい例においては、反応ガスを基板と平行な方向に高速で噴射する。透明な副噴射管は、不活性なガスを基板に垂直な方向に流す。

副噴射管から基板に垂直に流す不活性なガスは、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ ガスを単独で、あるいはこれ等の混合ガスが使用できる。副噴射管から噴射される不活性なガスは、副噴射管内に反応ガスが流入されて曇るのを阻止するものであるから、反応ガスに害をおよぼさない全ての不活性なガスを使用できる。

副噴射管は、好ましくは、下方に向かって太くなる円錐形に成形される。この形状の副噴射管で不活性なガスを噴射すると、反応ガスを均一に基板に向かって流すことができ、サファイア表面に均一にGaInを成長できる特長がある。

#### 【作用】

この発明の半導体結晶膜の成長方法は、エピタ

結晶膜の成長方法とその装置とを提供するにある。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の半導体結晶膜の成長方法は、基板の表面に成長されるエピタキシャル結晶膜から放射される光線を観測して、膜厚を測定するものである。

さらに、この発明の半導体結晶膜の成長装置は、エピタキシャル結晶膜が成長される基板から放射される特定波長の赤外線等の光線を光線センサーで検出し、あるいは、エピタキシャル結晶膜にレーザー光線等の特定波長の光を照射して、その反射光線をセンサーで検出するように構成している。

光線センサーが、エピタキシャル結晶膜から放射される光線を、途中の不透明材で遮断されないで観測できるように、副噴射管内部には、基板に向かって不活性なガスを噴射する透明の副噴射管を配設している。

副噴射管は、内部に供給される不活性なガスによって透明な状態に保持され、エピタキシャル結晶膜からの光線を透過する。このため、エピタキ

シャル結晶膜から放射される光線強度を検出して、エピタキシャル結晶膜の膜厚をリアルタイムに測定することができる。

第1図は、エピタキシャル結晶膜から放射される波長が $0.96 \mu m$ の赤外線強度を測定したグラフである。このグラフは、単色形狭波長帯域の放射温度計を使用してエピタキシャル結晶膜から放射される赤外線を測定して温度を観測したものである。また、放射温度計の測定面積は、基板上の $10mm\phi$ の面積に特定した。サファイア基板には、2インチφのものを使用した。

さらに、このグラフの作成において、サセプターの温度は $993^\circ C$ に保持した。また、エピタキシャル結晶膜にはGaInを使用した。この図に示すように、エピタキシャル結晶膜から放射される赤外線強度に相当する測定温度が、特定の周期で変動する。このように、赤外線強度が変動するのは、光の干渉が原因である。

すなわち、エピタキシャル結晶膜の光学的膜厚

(光学的膜厚とは媒質の屈折率×膜厚であり、以下単に膜厚という。)が、放射される赤外線は成長の半分、あるいは、その整数倍の時に、赤外線強度は強いピークとなる。それは、エピタキシャル結晶膜から直接放射される赤外線と、エピタキシャル結晶膜の両面で反射された後に表面から放射される赤外線とが同位相となるからである。また、エピタキシャル結晶膜の膜厚が成長の4分の1、あるいは、その整数倍の時には、エピタキシャル結晶膜から直接放射される赤外線と、エピタキシャル結晶膜の両面で反射された後に表面から放射される赤外線とが逆位相となるので、赤外線強度が極小となる。

この発明は、必ずしもエピタキシャル結晶膜から放射される赤外線を測定する必要はない。赤外線以外の特定成長の光の強度を測定して、膜厚を測定することも可能である。さらに、この発明は、エピタキシャル結晶膜にレーザー光線等を照射し、その反射光線の強度を測定することによっても、

膜厚を測定できる。

このように、この発明の半導体結晶膜の成長方法は、極めて簡単な光線センサーを使用して、MOCVD法においてエピタキシャル結晶膜の膜厚をリアルタイムに測定できる特長がある。

さらに、この発明の半導体結晶膜の成長装置は、透明の副噴射管を配設している。副噴射管は、一部を閉鎖チャンバー外に突出させると共に、内部に不活性なガスを流している。このため、副噴射管は、エピタキシャル結晶膜が成長する過程で、内部に異物が付着して不透明になることがない。

従来の装置は、成長しているエピタキシャル結晶膜から放射される光線を連続して観測できない。それは、閉鎖チャンバーに噴射される反応ガスによって、覗き窓の透明ガラスが不透明になることが理由である。

この発明の半導体結晶膜の成長装置は、閉鎖チャンバーに透明の副噴射管を設け、この内部に不活性なガスを流すことによって、これが不透明に

#### 【実施例】

以下、この発明の実施例を図面に基づいて説明する。但し、以下に示す実施例は、この発明の技術思想を具体化する為の方法と装置とを例示するものであって、この発明を下記のものに特定するものでない。この発明の半導体結晶膜の成長方法と装置とは、特許請求の範囲に記載の範囲に於て、種々の変更を加えることができる。

半導体結晶膜の成長方法を説明するに先だって、その方法に使用する装置の具体例を説明する。

第2図に示す半導体結晶膜の成長装置は、Ga<sub>2</sub>N、AlN、InNあるいはこれ等の混合物のエピタキシャル膜を、MOCVD法で成長させる装置である。この装置は、閉鎖チャンバー6と、サセプター4と、ヒーター7と、反応ガス噴射管2と、副噴射管3と、光線センサー8とを備えている。

閉鎖チャンバー6は、ステンレスでもって、外気から遮断できる閉鎖された形状に作られている。

閉鎖チャンバー6は、図示しないが、サファイヤ

なるのを防止している。このため、閉鎖チャンバー外部に設けられた光線センサーでもって、エピタキシャル結晶膜から放射される光線を連続して検出できる。

以下、この発明の成長方法を実現する装置を示す第2図に基づいて、半導体結晶膜が成長される状態を説明する。

この図に示す装置を使用して、サファイヤ基板1にGa<sub>2</sub>Nを成長させるには、反応ガス噴射管2からTMGと、NH<sub>3</sub>と、H<sub>2</sub>とを混合した反応ガスを基板1と平行方向に流す。さらに、基板1の上部より、円錐形の副噴射管3でもって、不活性なガスとしてN<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>の混合ガスを基板1に向けて垂直に流す。

サファイヤ基板1は、990～1050℃に加熱されたサセプター4に載せられて水平面で回転される。サセプター4は、下面の中心に垂直に固定されたシャフト5で回転される。閉鎖チャンバー6内の成長圧力は大気圧に調整されている。

基板を出し入れする出入口が設けられている。出入口は、気密に閉塞できる蓋が取り付けられている。さらに、閉鎖チャンバー6には、内部のガスを排気する排気口が開口されている。排気口は、排気ポンプ9に連結されており、排気ポンプ9でガスを強制的に排気する構造となっている。

サセプター4は、上面が水平で、それ自体が水平面内で回転自在にできるようになっており、閉鎖チャンバー6内に配設されている。したがって、サセプター4は、例えば半径が30~100mm、高さが30~50mmの円柱状で、下面の中心に垂直のシャフト5を固定している。

サセプター4は、ヒータ7によって1000℃以上に加熱される。したがって、サセプター4は耐熱性があり、しかも、加熱状態において閉鎖チャンバー6内のガスを汚染しない物質、例えば、炭素の表面を酸化ケイ素でコーティングした材質で作られる。

ヒータ7は、サセプター4の下側に、接近する

が接触しないように配設されており、下からサセプター4を加熱する構造となっている。ヒータ7は、オンオフ、あるいは、通電電流が制御されて、サセプター4を設定温度に加熱する。ヒータ7は、サセプターに内蔵された温度センサー（図示せず）によって制御される。

温度センサーは、サセプター4が設定温度よりも低くなると、ヒータ7を通電し、あるいは通電電流を増加し、反対にサセプター4が設定温度よりも高くなると、通電を停止し、あるいは、通電電流を少なくする。

ヒータ7は、サセプター4を加熱できる全ての位置に配設することができる。さらに、図示しないが、ヒータをサセプター内に設けて、サセプターと一体構造とすることも可能である。

反応ガス噴射管2は、サセプター4の上に載せられた基板1の上面に、反応ガスを噴射する。したがって、反応ガス噴射管2は、閉鎖チャンバー6を、水平ないしは多少傾斜して気密に貫通して

固定されている。反応ガス噴射管2は、先端を基板1の近傍まで延長している。

反応ガス噴射管2は、水素と、アンモニアガス、トリメチルガリウム(TMG)またはトリメチルアルミニウム(TMA)ガスを、基板1の表面に向かって噴射する。

副噴射管3は、上端を閉鎖チャンバー6外に突出させて、閉鎖チャンバー6の上面を気密に貫通して固定されている。副噴射管3は、上から下に向かって、水素や窒素等の不活性なガスを基板1に向けて噴射する。副噴射管3は、不活性なガスを基板1の上面に均一に吹き付けることができるように、下方に向かって開口面積が大きくなるテーパー状をしている。副噴射管3の下端開口部は、基板1の大きさにほぼ等しく設計されている。さらに、副噴射管3の下端は、基板1の上面に接近して開口される。

光線センサー8は、閉鎖チャンバー6外に設けられている。光線センサー8には、エビタキシャル

結晶膜から放射される特定波長の光線の強度を測定できる全てのセンサーを使用できる。特定波長の光線強度を測定する光線センサーには、単色形狭波長帯域の放射温度計が使用できる。この放射温度計は、狭い波長帯域の赤外線強度を測定して、温度を検出するものである。放射温度計が測定する赤外線の波長は、0.75 $\mu$ m~3 $\mu$ mの範囲にある特定波長の光線に設計される。

また、光線センサー8には、赤外線強度を測定するものでなく、特定波長の可視光線の強度を測定するものも使用できる。

さらにまた、光線センサー8は、過熱されたエビタキシャル結晶膜から放射される赤外線等の光線を検出するのに代わって、光源10からエビタキシャル結晶膜にレーザー等の特定波長の光線を照射し、その反射光線を受光することも可能である。この場合、エビタキシャル結晶膜に照射する光線は、レーザーのように波長の特定されたもの、あるいは、光学フィルターで特定波長の光を選別

した光を使用できる。

第2図に示す半導体結晶膜の成長装置を使用し、下記の状態で窒素化合物である半導体結晶膜を成長させる。

光線センサー8は、エピタキシャル結晶膜から放射される光線を検出する。光線センサー8とエピタキシャル結晶膜とを連絡する直線の間に副噴射管3が位置する。すなわち、第2図に示すように、基板1の表面に成長するエピタキシャル結晶膜から放射される光線は、副噴射管3を通過して光線センサー8に到達する。

以上の装置を使用して、下記のようにして半導体結晶膜を成長させる。

#### [実施例1]

下記の工程で、サファイヤ基板1にGa<sub>2</sub>Nを成長させる。

- ① 洗浄してきれいな2インチφのサファイヤ基板1(C面)を、サセプター4の上にのせる。
- ② ステンレス製の閉鎖チャンバー6を排気ポン

⑦ その後、石英ノズル管から、アンモニアと水素ガスに加えて、TMGガスを噴射し始める。TMGガスの流量は、 $2.7 \times 10^{-3}$ モル/分とする。この状態で、成長が開始され、60分間成長させる。この成長過程において、サセプター4を5rpmで回転させる。

この工程で、基板1にエピタキシャル結晶膜を成長させるときに、エピタキシャル結晶膜から放射される赤外線を、0.96μmの赤外線強度を測定する単色形狭波長帯域の放射温度計で検出する。放射温度計が検出した赤外線強度、すなわち、温度を第1図に示している。第1図に示すようにエピタキシャル結晶膜が成長して膜厚が増加するに従って、赤外線強度は振動する。

60分成長させたエピタキシャル結晶膜を、ノマルスキー顕微鏡により膜厚分布を観測した。その結果、半導体結晶膜の膜厚は面内で $2\mu\text{m} \pm 10\%$ に入っており、非常に均一であった。

第1図の振動の1周期の時間は7.0分であり、

プ9で排気して、内部をH<sub>2</sub>で置換する。

③ その後、H<sub>2</sub>ガスを、反応ガス噴射管2と副噴射管3から閉鎖チャンバー6に供給しながら、サセプター4を1150℃まで上昇する。

④ その後、この状態を10分間保持し、サファイヤ表面の酸化膜を除去する。

⑤ 次に、基板1の反応温度を993℃まで下げで安定するまで静置する。

⑥ 続いて、閉鎖チャンバー6上部の副噴射管3から水素と窒素とを供給し、水平の反応ガス噴射管2からは、アンモニアガスと水素ガスを供給する。

副噴射管3から閉鎖チャンバー6に供給する水素ガスの流量は、10リットル/分、窒素の流量は10リットル/分とする。

石英ノズル管が噴射するアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素ガスの流量は1リットル/分に調整し、この状態で、温度が安定するまで待つ。

成長時間は60分で $2.0\mu\text{m}$ 成長している。このため1周期あたりの成長膜厚は $(7.0 \times 2.0) / 60 = 0.23\mu\text{m}/\text{周期}$ である。

一方、この1周期は干渉効果が生きているならば $\lambda / 2n$  ( $\lambda$ : 光の波長、 $n$ : Ga<sub>2</sub>Nの屈折率) となる。この場合 $\lambda / 2n = 0.96 / (2 \times 2.0) = 0.24\mu\text{m}/\text{周期}$ となり、上記計算値と良い一致を示し、この方法が有効であることがわかる。

このようにリアルタイムで第1図のような振動を観測することにより成長膜厚および成長速度をリアルタイムで知ることができる。

#### [実施例2]

下記の工程で、サファイヤ基板1の表面に、AlNをパフファ場として成長させ、その後Ga<sub>2</sub>Nを成長させる。

- ① よく洗浄した2インチφのサファイヤ基板13(C面)をサセプター4の上に載せる。
- ② 閉鎖チャンバー6内の空気を十分に排気して、

H<sub>2</sub>で置換する。

③ H<sub>2</sub>ガスを、反応ガス噴射管2と副噴射管3から閉鎖チャンバー6に供給しながら、サセプター4を1150℃まで上昇する。

④ その後、この状態を10分間保持し、サファイア表面の酸化膜を除去する。

⑤ 次に、基板1の温度を610℃までゆっくりと下げる。

基板1の温度が610℃になると、上部の副噴射管3から水素と窒素とを、反応ガス噴射管2からはアンモニアガスと水素とトリメチルアルミニウム(TMA)ガスを噴射する。

副噴射管3から供給される水素と窒素の流量はそれぞれ10リットル/分とする。反応ガス噴射管2から噴射されるアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素の流量は1リットル/分、TMAガスの流量は $1.2 \times 10^{-3}$ モル/分とする。

この状態を1分間続けて、サファイア基板1の表面にAlNのパウダ層を成長させる。

60分成長させた成長後、閉鎖チャンバー6から基板1を取り出して、ノマルスキー顕微鏡でエピタキシャル結晶膜を観測した。その結果この実施例2で得られた半導体結晶膜は、2インチのサファイア基板全面に成長されており、その表面は鏡面で、膜厚は2インチ基板全面で $2.4 \mu\text{m}$ ±10%であった。

第3図の振動の1周期は5.5分であり、成長時間は60分で $2.4 \mu\text{m}$ 成長している。このため1周期あたりの成長膜厚は $(5.5 \times 2.4) / 60 = 0.22 \mu\text{m}$ /周期である。

一方この周期は干渉効果が生じているならば $\lambda / 2n$  ( $\lambda$ : 光の波長、 $n$ : GaNの屈折率)となる。この場合、 $\lambda / 2n = 0.96 / (2 \times 2.0) = 0.24 \mu\text{m}$ /周期となり、上記、実測値の計算値と下記の干渉による理論値の計算値とが良好一致を示し、この方法がリアルタイムでの成長膜厚および成長速度の特定に有効であることがわかる。

⑥ 次にTMAガスの供給のみを停止して、他のガスを供給しながら、基板1の温度を993℃まで上昇させる。

⑦ 基板1が993℃に加熱された後、TMAに代わって、TMGガスを $2.7 \times 10^{-3}$ mol/minの流量で供給して、60分間でGaNを成長させる。

この時、副噴射管3と反応ガス噴射管2からは、水素とアンモニアガスを前述の流量で供給する。

また、この成長過程において、サセプター4は5rpmで回転させる。

この工程で、基板1にエピタキシャル結晶膜を成長するとき、エピタキシャル結晶膜から放射される赤外線は、 $0.96 \mu\text{m}$ の赤外線強度を測定する単色形波長域の放射温度計で検出する。放射温度計が検出した赤外線強度、すなわち、温度を第3図に示している。この図に示すように、エピタキシャル結晶膜から放射される赤外線強度は変動する。

#### 【発明の効果】

以上のように、この発明の半導体結晶膜の成長方法は、エピタキシャル結晶膜から放射される光線を検出し、これによってエピタキシャル結晶膜の成長膜厚を検出できる。このため、この発明の方法は、極めて簡単に安価な構造で、エピタキシャル結晶膜の成長状態をリアルタイムに検出できる特長がある。

このことは、MOCVD法におけるエピタキシャル結晶膜の成長状態の調整に極めて効果がある。例えば、反応ガスの供給量を変えて、エピタキシャル結晶膜の成長速度がどのように変化するか、あるいは、その他種々の条件を変化させると、エピタキシャル結晶膜の成長がどのように変化するかをリアルタイムに知ることができる。このため、この発明の方法は、MOCVD法において極めて有効に利用でき、産業上のメリットは絶大なものである。

さらにまた、この発明の装置は、光線センサー



とエピタキシャル結晶膜との間に透明の副噴射管を設け、この副噴射管に不活性なガスを流している。このため、副噴射管が不透明になることがない。このため、光線センサーは、正確に連続的に、しかもリアルタイムにエピタキシャル結晶膜の成長情報を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の方法で成長させたエピタキシャル結晶膜から放射される光線強度を示すグラフ、第2図はこの発明の一実施例を示す半導体結晶膜の成長装置の概略断面図、第3図はこの発明の方法で成長させたエピタキシャル結晶膜から放射される光線強度を示すグラフである。

- 1…基板、
- 2…反応ガス噴射管、
- 3…副噴射管、
- 4…サセプター、
- 5…シャフト、
- 6…密閉チャンバー、

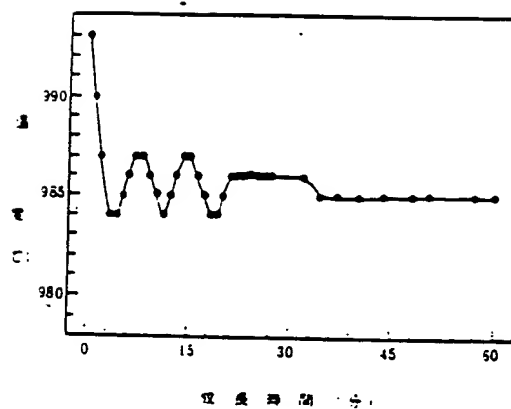
- 7…ヒータ、
- 8…光線センサー、
- 9…排気ポンプ、
- 10…光線。

出願人 日亜化学工業株式会社

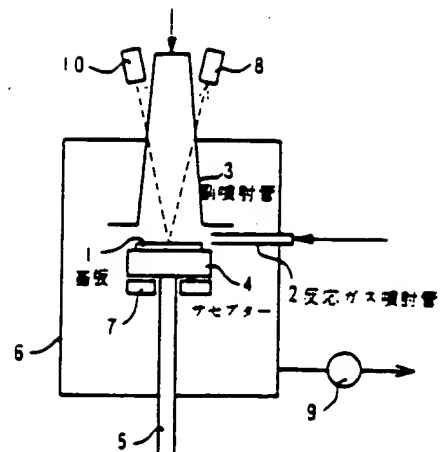
代理人 井理士 豊 橋 廣 弘



第 1 図



第 2 図

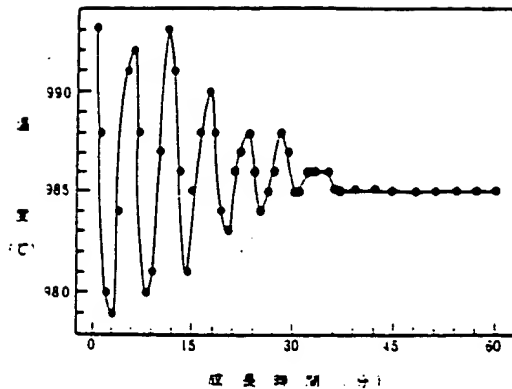


平成3年2月9日

特許庁長官 堀 松 敬 題

通

図 3 図



## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体結晶膜の成長方法および装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 閉鎖チャンバー内に、加熱状態でおかれる基板に反応ガスを噴射して半導体結晶膜を生成させる半導体結晶膜の成長方法において、

半導体結晶膜が成長される基板表面から放射される特定波長の光線を観測して、半導体結晶膜の成長膜の厚さを観測することを特長とする半導体結晶膜の成長方法。

(2) 閉鎖チャンバー内に、加熱状態でおかれる基板に反応ガスを噴射して半導体結晶膜を生成させる半導体結晶膜の成長方法において、

半導体結晶膜が成長される基板表面に、特定波長の光線を照射し、その反射光を観測して、半導体結晶膜の成長膜の厚さを観測することを特長とする半導体結晶膜の成長方法。

(3) 閉鎖チャンバーと、基板を載せるサセブ

## 1. 事件の表示

平成2年 特 許 第296397号

## 2. 発明の名称

半導体結晶膜の成長方法および装置

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 鹿児島県阿南市上中町491番地100

名 称 日亜化学工業株式会社

代表者 小 川 英 治

## 4. 代理人

住 所 鹿児島県鹿児島市金沢1丁目5番9号

電話鹿児島(0886)64-2277(郵便番号770)

氏 名 (7435) 弁護士 豊 橋 隆 弘

56  
2  
56

## 5. 補正命令の日付

目見

## 6. 補正により増加する請求項の数

1

## 7. 補正の対象

明細書の「特許請求範囲の欄」、「発明の詳細な説明の欄」

## 8. 補正の内容

別紙の通り(補正の内容の欄に記載した事項以外は内容に変更なし、訂正箇所はアンダーラインにて表示)

ターと、基板に向かって反応ガスを噴射する反応ガス噴射管とを備える半導体結晶膜の成長装置において、

閉鎖チャンバー内に、基板に向かって不活性なガスを噴射する透明の副噴射管を配設し、副噴射管の一部を閉鎖チャンバー外に突出させ、さらに、副噴射管の閉鎖チャンバー外突出部分に、エビタキシャル結晶膜から放射される光線を検出する光線センサーを設けたことを特徴とする半導体結晶膜の成長装置。

(4) 閉鎖チャンバーと、基板を載せるサセブターと、基板に向かって反応ガスを噴射する反応ガス噴射管とを備える半導体結晶膜の成長装置において、

閉鎖チャンバー内に、基板に向かって不活性なガスを噴射する透明の副噴射管を配設し、副噴射管の一部を閉鎖チャンバー外に突出させたことを特徴とする半導体結晶膜の成長装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

この発明は、主として窒素化合物の半導体結晶膜を成長する方法と装置に関し、とくに、基板の表面に成長されるエピタキシャル結晶膜の状態をリアルタイムに観測できる半導体結晶膜の成長方法とその装置に関する。

## 【従来の技術】

基板の表面にエピタキシャル結晶膜を成長させるMOCVD法は、リアルタイムで結晶成長の状態を示す情報を得ることができない。

一方、MBE装置は、RHEED法が開発されて、結晶成長をリアルタイムで観測できるようになり、飛躍的に成長技術が進歩した。

## 【発明が解決しようとする課題】

MBE装置の結晶成長を観測するRHEED法は、真空中でエピタキシャル結晶膜に電子線を照射して、結晶状態を測定する。このため、 $1 \times 10^{-10}$ トール以上の高真空にして測定する必要がある。MOCVD法ではこのような高真空での反応

光線センサーが、エピタキシャル結晶膜から放射される光線を、途中の不透明材で遮断されないで観測できるように、また、結晶膜の状態を外部から観測できるように、閉鎖チャンバー内には、基板に向かって不活性なガスを噴射する透明の副噴射管を配設している。

副噴射管は、内部に供給される不活性なガスによって透明な状態に保持され、エピタキシャル結晶膜からの光線を透過する。このため、エピタキシャル結晶膜から放射される光線は、副噴射管を透過して光線センサーに検出される。

この発明の好ましい例においては、反応ガスを基板と平行な方向に高速で噴射する。透明な副噴射管は、不活性なガスを基板に垂直な方向に流す。

副噴射管から基板に垂直に流す不活性なガスは、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ ガスを単独で、あるいはこれ等の混合ガスが使用できる。副噴射管から噴射される不活性なガスは、副噴射管内に反応ガスが流入されて蓄るのを阻止するものであるから、反応ガス

ができないので、この方法をMOCVD法に利用して、エピタキシャル結晶膜の状態を観測することはできない。

この発明は、MOCVD法においてエピタキシャル結晶膜の状態をリアルタイムに測定することを目的に開発されたもので、この発明の重要な目的は、簡単な構造で、エピタキシャル結晶膜の状態をリアルタイムに測定することができる半導体結晶膜の成長方法とその装置とを提供するにある。

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、基板の表面に成長されるエピタキシャル結晶膜から放射される光線を観測して、膜厚を測定することができる。

さらに、この発明の半導体結晶膜の成長装置は、エピタキシャル結晶膜が成長される基板から放射される特定波長の赤外線等の光線を光線センサーで検出し、あるいは、エピタキシャル結晶膜にレーザー光線等の特定波長の光を照射して、その反射光線をセンサーで検出する。

に害をおよぼさない全ての不活性なガスを使用できる。

副噴射管は、好ましくは、下方に向かって太くなる円錐形に成形される。この形状の副噴射管で不活性なガスを噴射すると、反応ガスを均一に基板に向かって流すことができ、サファイア表面に均一にGaNを成長できる特長がある。

## 【作用】

この発明の半導体結晶膜の成長方法は、エピタキシャル結晶膜から放射される光線強度を検出して、エピタキシャル結晶膜の膜厚をリアルタイムに測定することができる。

第1図は、エピタキシャル結晶膜から放射される波長が $0.96 \mu m$ の赤外線強度を測定したグラフである。このグラフは、単色形狭線成長帯域の放射温度計を使用してエピタキシャル結晶膜から放射される赤外線を測定して温度を観測したものである。また、放射温度計の測定面積は、基板上の $1000 \mu m^2$ の面積に特定した。サファイア基板上

は、2インチφのものを使用した。

さらに、このグラフの作成において、サセプター  
の温度は993℃に保持した。また、エビタキ  
シャル結晶膜にはGaNを使用した。この図に示  
すように、エビタキシャル結晶膜から放射される  
赤外線強度に相当する測定温度が、特定の周期で  
脈動する。このように、赤外線強度が脈動するの  
は、光の干渉が原因である。

すなわち、エビタキシャル結晶膜の光学的膜厚  
(光学的膜厚とは媒質の屈折率×膜厚であり、以  
下単に膜厚という。)が、放射される赤外線の波  
長の半分、あるいは、その整数倍の時に、赤外線  
強度は強いピークとなる。それは、エビタキシャ  
ル結晶膜から直接放射される赤外線と、エビタキ  
シャル結晶膜の両面で反射された後に表面から放  
射される赤外線とが同位相となるからである。ま  
た、エビタキシャル結晶膜の膜厚が波長の4分の  
1、あるいは、その整数倍の時には、エビタキ  
シャル結晶膜から直接放射される赤外線と、エビタ

内部に異物が付着して不透明になることがない。  
このため、副噴射管を介して、内部の結晶膜の成  
長状態を観測できる。

従来の装置は、成長しているエビタキシャル結  
晶膜から放射される光線を通視して観測できない。  
それは、閉鎖チャンバーに噴射される反応ガスに  
よって、覗き窓の透明ガラスが不透明になること  
が理由である。

この発明の半導体結晶膜の成長装置は、閉鎖チ  
ャンバーに透明の副噴射管を設け、この内部に不  
活性なガスを流すことによって、これが不透明に  
なるのを防止している。このため、閉鎖チャンバ  
ー外部に設けられた光線センサーをもって、エビ  
タキシャル結晶膜から放射される光線を通視して  
検出できる。

以下、この発明の成長方法を實現する装置を示  
す第2図に基づいて、半導体結晶膜が成長される  
状態を説明する。

この図に示す装置を使用して、サファイア基板

エシシャル結晶膜の両面で反射された後に表面から  
放射される赤外線とが同位相となるので、赤外線  
強度が極小となる。

この発明は、必ずしもエビタキシャル結晶膜か  
ら放射される赤外線を測定する必要はない。赤外  
線以外の特定波長の光の強度を測定して、膜厚を  
測定することも可能である。さらに、この発明は、  
エビタキシャル結晶膜にレーザー光線等を照射し、  
その反射光線の強度を測定することによって、  
膜厚を測定できる。

このように、この発明の半導体結晶膜の成長万  
法は、極めて簡単な光線センサーを使用して、M  
O C V D 法においてエビタキシャル結晶膜の膜厚  
をリアルタイムに測定できる特長がある。

さらに、この発明の半導体結晶膜の成長装置は、  
透明の副噴射管を配設している。副噴射管は、一  
部を閉鎖チャンバー外に突出させると共に、内部  
に不活性なガスを流している。このため、副噴射  
管は、エビタキシャル結晶膜が成長する過程で、

1にGaNを成長させるには、反応ガス噴射管2  
からTMGと、NH<sub>3</sub>と、H<sub>2</sub>とを混合した反応ガ  
スを基板1と平行方向に流す。さらに、基板1の  
上部より、円錐形の副噴射管3をもって、不活性  
なガスとしてN<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>の混合ガスを基板1に向け  
て垂直に流す。

サファイア基板1は、990～1050℃に加  
熱されたサセプター4に載せられて水平面で回転  
される。サセプター4は、下面の中心に垂直に固  
定されたシャフト5で回転される。閉鎖チャンバ  
ー5内の成長圧力は大気圧に調整されている。

#### 【実施例】

以下、この発明の実施例を図面に基づいて説明  
する。但し、以下に示す実施例は、この発明の技  
術思想を具体化する為の方法と装置とを例示する  
ものであって、この発明を下記のものに特定するも  
のでない。この発明の半導体結晶膜の成長方法と  
装置とは、特許請求の範囲に記載の範囲に於て、  
種々の変更を加えることができる。

半導体結晶膜の成長方法を説明するに先だって、その方法に使用する装置の具体例を説明する。

第2図に示す半導体結晶膜の成長装置は、GaN、AlN、InNあるいはこれ等の混晶のエピタキシャル膜を、MOCVD法で成長させる装置である。この装置は、閉鎖チャンバー6と、サセプター4と、ヒータ7と、反応ガス噴射管2と、副噴射管3と、光線センサー8とを備えている。

閉鎖チャンバー6は、ステンレスでできて、外気から遮断できる閉鎖された形状に作られている。閉鎖チャンバー6は、図示しないが、サファイヤ基板を出し入れする出入口が設けられている。出入口は、気密に閉塞できる蓋が取り付けられている。さらに、閉鎖チャンバー6には、内部のガスを排気する排気口が開口されている。排気口は、排気ポンプ9に連絡されており、排気ポンプ9でガスを強制的に排気する構造となっている。

サセプター4は、上面が水平で、それ自体が水平面内で回転が自在にできるようになっており、

閉鎖チャンバー6内に配設されている。したがって、サセプター4は、例えば半径が30〜100mm、高さが30〜50mmの円柱状で、下面の中心に垂直のシャフト5を固定している。

サセプター4は、ヒータ7によって1000℃以上に加熱される。したがって、サセプター4は耐熱性があり、しかも、加熱状態において閉鎖チャンバー6内のガスを汚染しない物質、例えば、炭素の表面を酸化ケイ素でコーティングした材質で作られる。

ヒータ7は、サセプター4の下側に、接近するが接触しないように配設されており、下からサセプター4を加熱する構造となっている。ヒータ7は、オンオフ、あるいは、通電電流が制御されて、サセプター4を設定温度に加熱する。ヒータ7は、サセプターに内蔵された温度センサー（図示せず）によって制御される。

温度センサーは、サセプター4が設定温度よりも低くなると、ヒータ7を通電し、あるいは通電

電流を増加し、反対にサセプター4が設定温度よりも高くなると、通電を停止し、あるいは、通電電流を少なくする。

ヒータ7は、サセプター4を加熱できる全ての位置に配設することができる。さらに、図示しないが、ヒータをサセプター内に設けて、サセプターと一体構造とすることも可能である。

反応ガス噴射管2は、サセプター4の上に設けられた基板1の上面に、反応ガスを噴射する。したがって、反応ガス噴射管2は、閉鎖チャンバー6を、水平ないしは多少傾斜して気密に貫通して固定されている。反応ガス噴射管2は、先端を基板1の近傍まで延長している。

反応ガス噴射管2は、水素と、アンモニアガス、トリメチルガリウム(TMG)またはトリメチルアルミニウム(TMA)ガスを、基板1の表面に向かって噴射する。

副噴射管3は、上端を閉鎖チャンバー6外に突出させて、閉鎖チャンバー6の上面を気密に貫通

して固定されている。副噴射管3は、上から下に向かって、水素や窒素等の不活性なガスを基板1に向けて噴射する。副噴射管3は、不活性なガスを基板1の上面に均一に吹き付けることができるように、下方に向かって開口面積が大きくなるテーパー状をしている。副噴射管3の下端開口部は、基板1の大きさにほぼ等しく設計されている。さらに、副噴射管3の下端は、基板1の上面に接近して開口される。

光線センサー8は、閉鎖チャンバー6外に設けられている。光線センサー8には、エピタキシャル結晶膜から放射される特定波長の光線の強度を測定できる全てのセンサーを使用できる。特定波長の光線強度を測定する光線センサーには、単色形狭波長帯域の放射温度計が使用できる。この放射温度計は、狭い波長領域の赤外線強度を測定して、温度を検出するものである。放射温度計が測定する赤外線の波長は、0.75μm〜3μmの範囲にある特定波長の光線に設計される。

また、光線センサー8には、赤外線強度を測定するものでなく、特定波長の可視光線の強度を測定するものも使用できる。

さらにまた、光線センサー8は、過熱されたエピタキシャル結晶膜から放射される赤外線等の光線を検出するのに代わって、光源10からエピタキシャル結晶膜にレーザー等の特定波長の光線を照射し、その反射光線を受光することも可能である。この場合、エピタキシャル結晶膜に照射する光線は、レーザーのように波長の特定されたもの、あるいは、光学フィルターで特定波長の光を選別した光を使用できる。

第2図に示す半導体結晶膜の成長装置を使用して、下記の状態で窒素化合物である半導体結晶膜を成長させる。

光線センサー8は、エピタキシャル結晶膜から放射される光線を検出する。光線センサー8とエピタキシャル結晶膜とを連絡する直線の間に副噴射管3が位置する。すなわち、第2図に示すよう

⑤ 続いて、閉鎖チャンバー6上部の副噴射管3から水素と窒素とを供給し、水平の反応ガス噴射管2からは、アンモニアガスと水素ガスとを供給する。

副噴射管3から閉鎖チャンバー6に供給する水素ガスの流量は、10リットル/分、窒素の流量は10リットル/分とする。

石英ノズル管が噴射するアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素ガスの流量は1リットル/分に調整し、この状態で、温度が安定するまで待つ。

⑦ その後、石英ノズル管から、アンモニアと水素ガスに加えて、TMGガスを噴射し始める。TMGガスの流量は、 $2.7 \times 10^{-3}$ モル/分とする。この状態で、成長が開始され、60分間成長させる。この成長過程において、サセプター4を5rpmで回転させる。

この工程で、基板1にエピタキシャル結晶膜を成長させるときに、エピタキシャル結晶膜から放

に、基板1の表面に成長するエピタキシャル結晶膜から放射される光線は、副噴射管3を通過して光線センサー8に到達する。

以上の装置を使用して、下記のようにして半導体結晶膜を成長させる。

〔実施例1〕

下記の工程で、サファイヤ基板1にGaNを成長させる。

① 洗浄してきれいな2インチφのサファイヤ基板1(C面)を、サセプター4の上にのせる。

② ステンレス製の閉鎖チャンバー6を排気ポンプ9で排気して、内部をH<sub>2</sub>で置換する。

③ その後、H<sub>2</sub>ガスを、反応ガス噴射管2と副噴射管3から閉鎖チャンバー6に供給しながら、サセプター4を1150℃まで上昇する。

④ その後、この状態を10分間保持し、サファイヤ表面の酸化膜を除去する。

⑤ 次に、基板1の反応温度を993℃まで下げて安定するまで静置する。

放射される赤外線を、0.96μmの赤外線強度を測定する単色形狭波長帯域の放射温度計で検出する。放射温度計が検出した赤外線強度、すなわち、温度を第1図に示している。第1図に示すように、エピタキシャル結晶膜が成長して膜厚が増加するに従って、赤外線強度は振動する。

60分成長させたエピタキシャル結晶膜を、ノマルスキー顕微鏡により膜厚分布を観測した。その結果、半導体結晶膜の膜厚は面内で $2\mu\text{m} \pm 10\%$ に入っており、非常に均一であった。

第1図の振動の1周期の時間は7.0分であり、成長時間は60分で $2.0\mu\text{m}$ 成長している。このため1周期あたりの成長膜厚は $(7.0 \times 2.0) / 60 = 0.23\mu\text{m} / \text{周期}$ である。

一方、この1周期は干渉効果が生きているならば $\lambda / 2n$  ( $\lambda$ : 光の波長、 $n$ : GaNの屈折率) となる。この場合 $\lambda / 2n = 0.96 / (2 \times 2.0) = 0.24\mu\text{m} / \text{周期}$ となり、上記計算値と近い一致を示し、この方法が有効であることがわ

かる。

このようにリアルタイムで第1図のような変動を観測することにより成長膜厚および成長速度をリアルタイムで知ることができる。

【実施例2】

下記の工程で、サファイヤ基板1の表面に、AINをパフ層として成長させ、その後GaNを成長させる。

- ① よく洗浄した2インチφのサファイヤ基板13(C面)をサセプター4の上に載せる。
- ② 閉鎖チャンバー6内の空気を十分に排気して、H<sub>2</sub>で置換する。
- ③ H<sub>2</sub>ガスを、反応ガス噴射管2と副噴射管3から閉鎖チャンバー6に供給しながら、サセプター4を1150℃まで上昇する。
- ④ その後、この状態を10分間保持し、サファイヤ表面の酸化膜を除去する。
- ⑤ 次に、基板1の温度を610℃までゆっくりと下げる。

水素とアンモニアガスを前述の流量で供給する。

また、この成長過程において、サセプター4は5rpmで回転させる。

この工程で、基板1にエピタキシャル結晶膜を成長するとき、エピタキシャル結晶膜から放射される赤外線を、0.96μmの赤外線強度を測定する単色形狭域成長帯域の放射温度計で検出する。放射温度計が検出した赤外線強度、すなわち、温度を第3図に示している。この図に示すように、エピタキシャル結晶膜から放射される赤外線強度は変動する。

60分成長させた成長後、閉鎖チャンバー6から基板1を取り出して、ノマルスキー顕微鏡でエピタキシャル結晶膜を観測した。その結果この実施例2で得られた半導体結晶膜は、2インチのサファイヤ基板全面に成長されており、その表面は膜面で、膜厚は2インチ基板全面で2.4μm±10%であった。

第3図の振動の1周期は5.5分であり、成長

基板1の温度が610℃になると、上部の副噴射管3から水素と窒素とを、反応ガス噴射管2からはアンモニアガスと水素とトリメチルアルミニウム(TMA)ガスとを噴射する。

副噴射管3から供給される水素と窒素の流量はそれぞれ10リットル/分とする。反応ガス噴射管2から噴射されるアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素の流量は1リットル/分、TMAガスの流量は $1.2 \times 10^{-3}$ モル/分とする。

この状態を1分間続けて、サファイヤ基板1の表面にAINのパフ層を成長させる。

⑥ 次にTMAガスの供給のみを停止して、他のガスを供給しながら、基板1の温度を993℃まで上昇させる。

⑦ 基板1が993℃に加熱された後、TMAは代わって、TMGガスを $2.7 \times 10^{-3}$ mol/minの流量で供給して、60分間でGaNを成長させる。

この時、副噴射管3と反応ガス噴射管2からは、

時間は60分で2.4μm成長している。このため1周期あたりの成長膜厚は $(5.5 \times 2.4) / 60 = 0.22 \mu\text{m}/\text{周期}$ である。

一方この周期は干渉効果が生じているならば $\lambda / 2n$  ( $\lambda$ : 光の波長、 $n$ : GaNの屈折率)となる。この場合、 $\lambda / 2n = 0.96 / (2 \times 2.0) = 0.24 \mu\text{m}/\text{周期}$ となり、上記、実測値の計算値と下記の干渉による理論値の計算値とが良く一致を示し、この方法がリアルタイムでの成長膜厚および成長速度の測定に有効であることがわかる。

【発明の効果】

以上のように、この発明の半導体結晶膜の成長方法は、エピタキシャル結晶膜から放射される光線を検出し、これによってエピタキシャル結晶膜の成長膜厚を検出できる。このため、この発明の方法は、極めて簡単で安価な構造で、エピタキシャル結晶膜の成長状態をリアルタイムに検出できる利点がある。

このことは、MOCVD法におけるエピタキシャル結晶膜の成長状態の調整に極めて効果がある。例えば、反応ガスの供給量を変えて、エピタキシャル結晶膜の成長速度がどのように変化するか、あるいは、その他種々の条件を変化させると、エピタキシャル結晶膜の成長がどのように変化するかをリアルタイムに知ることができる。このため、この発明の方法は、MOCVD法において極めて有効に利用でき、産業上のメリットは絶大なものである。

さらにまた、この発明の装置は、光線センサーとエピタキシャル結晶膜との間に透明の副噴射管を設け、この副噴射管に不活性なガスを流しているため、反応中に副噴射管が不透明になることがない。このため、副噴射管を介して、結晶膜の成長状態を観察でき、また、光線センサーによって、正確に連続的に、しかもリアルタイムにエピタキシャル結晶膜の成長情報を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の方法で成長させたエピタキシャル結晶膜から放射される光線強度を示すグラフ、第2図はこの発明の一実施例を示す半導体結晶膜の成長装置の概略断面図、第3図はこの発明の方法で成長させたエピタキシャル結晶膜から放射される光線強度を示すグラフである。

- 1…基板、
- 2…反応ガス噴射管、
- 3…副噴射管、
- 4…サセプター、
- 5…シャフト、
- 6…密閉チャンバー、
- 7…ヒータ、
- 8…光線センサー、
- 9…排気ポンプ、
- 10…光線。

出願人 日亜化学工業株式会社

代理人 井理士 豊 橋 康 弘



#### 手続補正書 (自発)

平成3年5月2日

特許庁長官 堀 松 敏 殿

1. 事件の表示 平成2年 特 許 第296897号
2. 発明の名称 半導体結晶膜の成長方法および装置
3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人  
住 所 愛知県岡崎市上中町491番地100  
名 称 日亜化学工業株式会社  
代表者 小 川 英 治
4. 代理人  
住 所 愛知県岡崎市金沢1丁目5番9号  
電話 岡島(0846)64-2277(郵便番号770)  
氏 名 (7435) 井理士 豊 橋 康 弘

5. 補正命令の日付 自発
6. 補正により減少する請求項の数 1
7. 補正の対象 明細書の「特許請求範囲の欄」、「発明の詳細な説明の欄」、「図面の簡単な説明の欄」
8. 補正の内容 別紙の通り(補正の内容の欄に記載した事項以外は内容に変更なし、補正箇所はアンダーラインにて表示)

方式  
書 表



#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

半導体結晶膜の成長方法および装置

##### 2. 特許請求の範囲

(1) 反応容器内に、加熱状態でおかれる基板に反応ガスを噴射して半導体結晶膜を生成させる半導体結晶膜の成長方法において、

半導体結晶膜が成長される基板表面から放射される特定波長の光線を観測して、半導体結晶膜の成長膜の厚さを観測することを特徴とする半導体結晶膜の成長方法。

(2) 反応容器内に、加熱状態でおかれる基板に反応ガスを噴射して半導体結晶膜を生成させる半導体結晶膜の成長方法において、

半導体結晶膜が成長される基板表面に、特定波長の光線を照射し、その反射光を観測して、半導体結晶膜の成長膜の厚さを観測することを特徴とする半導体結晶膜の成長方法。

(3) 反応容器と、基板を載せるサセプターと、



基板に向かって反応ガスを噴射する反応ガス噴射管とを備える半導体結晶膜の成長装置において、

反応容器内に、基板に向かって不活性なガスを噴射する透明の副噴射管を配設し、副噴射管の一部を反応容器外に突出させ、さらに、副噴射管の反応容器外突出部分に、エピタキシャル結晶膜から放射される光線を検出する光線センサーを設け、このことを特徴とする半導体結晶膜の成長装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

この発明は、主として窒素化合物の半導体結晶膜を成長する方法と装置に関し、とくに、基板の表面に成長されるエピタキシャル結晶膜の状態をリアルタイムに観測できる半導体結晶膜の成長方法とその装置に関する。

#### 【従来の技術】

基板の表面にエピタキシャル結晶膜を成長させるMOCVD法は、リアルタイムで結晶成長の状態を示す情報を得ることができない。

本発明は、基板の表面に成長されるエピタキシャル結晶膜から放射される光線を観測して、膜厚を測定することができる。

さらに、この発明の半導体結晶膜の成長装置は、エピタキシャル結晶膜が成長される基板から放射される特定波長の赤外線等の光線を光線センサーで検出し、あるいは、エピタキシャル結晶膜にレーザー光線等の特定波長の光を照射して、その反射光線をセンサーで検出する。

光線センサーが、エピタキシャル結晶膜から放射される光線を、途中の不透明材で遮断されないで観測できるように、反応容器内には、基板に向かって不活性なガスを噴射する透明の副噴射管を配設している。

副噴射管は、内部に供給される不活性なガスによって透明な状態に保持され、エピタキシャル結晶膜からの光線を通す。このため、エピタキシャル結晶膜から放射される光線は、副噴射管を通過して光線センサーに検出される。

一方、MBE装置は、RHEED法が開発されて、結晶成長をリアルタイムで観測できるようになり、飛躍的に成長技術が進歩した。

#### 【発明が解決しようとする課題】

MBE装置の結晶成長を観測するRHEED法は、真空中でエピタキシャル結晶膜に電子線を照射して、結晶状態を観測する。このため、 $1 \times 10^{-10}$ トール以上の高真空にして測定する必要がある。MOCVD法ではこのような高真空での反応ができないので、この方法をMOCVD法に利用して、エピタキシャル結晶膜の状態を観測することはできない。

この発明は、MOCVD法においてエピタキシャル結晶膜の状態をリアルタイムに測定することを目的に開発されたもので、この発明の重要な目的は、簡単な構造で、エピタキシャル結晶膜の状態をリアルタイムに測定することができる半導体結晶膜の成長方法とその装置とを提供するにある。

#### 【課題を解決するための手段】

この発明の好ましい例においては、反応ガスを基板と平行な方向に高速で噴射する。透明な副噴射管は、不活性なガスを基板に垂直な方向に流す。

副噴射管から基板に垂直に流す不活性なガスは、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ ガスを単独で、あるいはこれ等の混合ガスが使用できる。副噴射管から噴射される不活性なガスは、副噴射管内に反応ガスが流入されて蓄るのを阻止するものであるから、反応ガスに害をおよぼさない全ての不活性なガスを使用できる。

副噴射管は、好ましくは、下方に向かって太くなる円錐形に成形される。この形状の副噴射管で不活性なガスを噴射すると、反応ガスを均一に基板に向かって流すことができ、サファイア表面に均一にGaNを成長できる特長がある。

#### 【作用】

この発明の半導体結晶膜の成長方法は、エピタキシャル結晶膜から放射される光線強度を検出して、エピタキシャル結晶膜の膜厚をリアルタイム

に測定することができる。

第1図は、エピタキシャル結晶膜から放射される波長が0.96  $\mu\text{m}$ の赤外線強度を測定したグラフである。このグラフは、単色形波長帯域の放射温度計を使用してエピタキシャル結晶膜から放射される赤外線を測定して温度を観測したものである。また、放射温度計の測定面積は、基板上の10mm $\phi$ の面積に特定した。サファイヤ基板には、2インチ $\phi$ のものを使用した。

さらに、このグラフの作成において、サセプター-4の温度は993℃に保持した。また、エピタキシャル結晶膜にはGa<sub>0.5</sub>Nを使用した。この図に示すように、エピタキシャル結晶膜から放射される赤外線強度に相当する測定温度が、特定の周期で振動する。このように、赤外線強度が振動するのは、光の干渉が原因である。

すなわち、エピタキシャル結晶膜の光学的膜厚（光学的膜厚とは媒質の屈折率 $\times$ 膜厚であり、以下単に膜厚という。）が、放射される赤外線の波

長の半分、あるいは、その整数倍の時に、赤外線強度は強いピークとなる。それは、エピタキシャル結晶膜から直接放射される赤外線と、エピタキシャル結晶膜の両面で反射された後に表面から放射される赤外線とが同位相となるからである。また、エピタキシャル結晶膜の膜厚が波長の4分の1、あるいは、その整数倍の時には、エピタキシャル結晶膜から直接放射される赤外線と、エピタキシャル結晶膜の両面で反射された後に表面から放射される赤外線とが逆位相となるので、赤外線強度が極小となる。

この発明は、必ずしもエピタキシャル結晶膜から放射される赤外線を測定する必要はない。赤外線以外の特定波長の光の強度を測定して、膜厚を測定することも可能である。さらに、この発明は、エピタキシャル結晶膜にレーザー光線等を照射し、その反射光線の強度を測定することによっても、膜厚を測定できる。

このように、この発明の半導体結晶膜の成長方

法は、極めて簡単な光線センサーを使用して、MOCVD法においてエピタキシャル結晶膜の膜厚をリアルタイムに測定できる特長がある。

さらに、この発明の半導体結晶膜の成長装置は、透明の副噴射管を配設している。副噴射管は、一部を反応容器外に突出させると共に、内部に不活性なガスを流している。このため、副噴射管は、エピタキシャル結晶膜が成長する過程で、内部に異物が付着して不透明になることがない。

装置の設置は、成長しているエピタキシャル結晶膜から放射される光線を連続して観測できない。それは、反応容器に噴射される反応ガスによって、観測窓の透明ガラスが不透明になることが理由である。

この発明の半導体結晶膜の成長装置は、反応容器に透明の副噴射管を設け、この内部に不活性なガスを流すことによって、これが不透明になるのを防止している。このため、反応容器外部に設けられた光線センサーをもって、エピタキシャル結

晶膜から放射される光線を連続して検出できる。

以下、この発明の成長方法を実現する装置を示す第2図に基づいて、半導体結晶膜が成長される状態を説明する。

この図に示す装置を使用して、サファイヤ基板1にGa<sub>0.5</sub>Nを成長させるには、反応ガス噴射管2からTMGと、NH<sub>3</sub>と、H<sub>2</sub>とを混合した反応ガスを基板1と平行方向に流す。さらに、基板1の上部より、円筒形の副噴射管3をもって、不活性なガスとしてN<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>の混合ガスを基板1に向けて垂直に流す。

サファイヤ基板1は、990～1050℃に加熱されたサセプター4に載せられて水平面で回転される。サセプター4は、下面の中心に垂直に固定されたシャフト5で回転される。反応容器6内の成長圧力は大気圧に調整されている。

#### 【実施例】

以下、この発明の実施例を図面に基づいて説明する。但し、以下に示す実施例は、この発明の技

術思想を具体化する為の方法と装置とを例示するのであって、この発明を下記のものに特定するものでない。この発明の半導体結晶膜の成長方法と装置とは、特許請求の範囲に記載の範囲に於て、種々の変更を加えることができる。

半導体結晶膜の成長方法を説明するに先だて、その方法に使用する装置の具体例を説明する。

第2図に示す半導体結晶膜の成長装置は、Ga、N、AlN、InNあるいはこれ等の混合物のエピタキシャル膜を、MOCVD法で成長させる装置である。この装置は、反応容器6と、サセプター4と、ヒータ7と、反応ガス噴射管2と、副噴射管3と、光線センサー8とを備えている。

反応容器6は、ステンレスでもって、外気から遮断できる閉鎖された形状に作られている。反応容器6は、図示しないが、サファイヤ基板を出し入れする出入口が設けられている。出入口は、気密に閉鎖できる蓋が取り付けられている。さらに、反応容器6には、内部のガスを排気する排気口が

開口されている。排気口は、排気ポンプ9に接続されており、排気ポンプ9でガスを強制的に排気する構造となっている。

サセプター4は、上面が水平で、それ自体が水平面で回転自在にできるようになっており、反応容器6内に配設されている。したがって、サセプター4は、例えば半径が30～100mm、高さが30～50mmの円柱状で、下面の中心に垂直のシャフト5を固定している。

サセプター4は、ヒータ7によって1000℃以上に加熱される。したがって、サセプター4は耐熱性があり、しかも、加熱状態において反応容器6内のガスを汚染しない物質、例えば、炭素の表面を酸化ケイ素でコーティングした材質で作られる。

ヒータ7は、サセプター4の下側に、隣接するが接触しないように配設されており、下からサセプター4を加熱する構造となっている。ヒータ7は、オンオフ、あるいは、通電電流が制御されて、

サセプター4を設定温度に加熱する。ヒータ7は、サセプターに内蔵された温度センサー（図示せず）によって制御される。

温度センサーは、サセプター4が設定温度よりも低くなると、ヒータ7を通電し、あるいは通電電流を増加し、反対にサセプター4が設定温度よりも高くなると、通電を停止し、あるいは、通電電流を少なくする。

ヒータ7は、サセプター4を加熱できる全ての位置に配設することができる。さらに、図示しないが、ヒータをサセプター内に設けて、サセプターと一体構造とすることも可能である。

反応ガス噴射管2は、サセプター4の上に置かれた基板1の上面に、反応ガスを噴射する。したがって、反応ガス噴射管2は、反応容器6を、水平ないしは多少傾斜して気密に貫通して固定されている。反応ガス噴射管2は、先端を基板1の近傍まで延長している。

反応ガス噴射管2は、水素と、アンモニアガス、

トリメチルガリウム(TMG)またはトリメチルアルミニウム(TMA)ガスを、基板1の表面に向かって噴射する。

副噴射管3は、先端を反応容器6外に突出させて、反応容器6の上面を気密に貫通して固定されている。副噴射管3は、上から下に向かって、水素や窒素等の不活性なガスを基板1に向けて噴射する。副噴射管3は、不活性なガスを基板1の上面に均一に吹き付けることができるように、下方に向かって開口面積が大きくなるテーパ状をしている。副噴射管3の下端開口部は、基板1の大きさにほぼ等しく設計されている。さらに、副噴射管3の下端は、基板1の上面に隣接して開口される。

光線センサー8は、反応容器6外に設けられている。光線センサー8には、エピタキシャル結晶膜から放射される特定波長の光線の強度を測定できる全てのセンサーを使用できる。特定波長の光線強度を測定する光線センサーには、単色形狭波長

帯域の放射温度計が使用できる。この放射温度計は、狭い成長領域の非外線強度を測定して、温度を検出するものである。放射温度計が測定する非外線の波長は、 $0.75\mu\sim 3\mu\text{m}$ の範囲にある特定波長の光線に設計される。

また、光線センサー8には、非外線強度を測定するものでなく、特定波長の可視光線の強度を測定するものも使用できる。

さらにまた、光線センサー8は、通熱されたエビタキシャル結晶膜から放射される非外線等の光線を検出するのに代わって、光線10からエビタキシャル結晶膜にレーザー等の特定波長の光線を照射し、その反射光線を受光することも可能である。この場合、エビタキシャル結晶膜に照射する光線は、レーザーのように波長の特定されたもの、あるいは、光学フィルターで特定波長の光を選択した光を使用できる。

第2図に示す半導体結晶膜の成長装置を使用して、下記の状態で置換化合物である半導体結晶膜

を成長させる。

光線センサー8は、エビタキシャル結晶膜から放射される光線を検出する。光線センサー8とエビタキシャル結晶膜とを通過する直線の間に副噴射管3が位置する。すなわち、第2図に示すように、基板1の表面に成長するエビタキシャル結晶膜から放射される光線は、副噴射管3を通過して光線センサー8に到達する。

以上の装置を使用して、下記のようにして半導体結晶膜を成長させる。

(実施例1)

下記の工程で、サファイア基板1にGaNを成長させる。

- ① 洗浄してきれいな2インチφのサファイア基板1(C面)を、サセプター4の上にのせる。
- ② ステンレス製の反応容器6を排気ポンプ9で排気して、内部を $\text{H}_2$ で置換する。
- ③ その後、 $\text{H}_2$ ガスを、反応ガス噴射管2と副噴射管3から反応容器6に供給しながら、サセプタ

ー4を $1150^\circ\text{C}$ まで上昇する。

④ その後、この状態を10分間保持し、サファイア表面の酸化膜を除去する。

⑤ 次に、基板1の反応温度を $993^\circ\text{C}$ まで下げて安定するまで静置する。

⑥ 続いて、反応容器6上部の副噴射管3から水素と置換とを供給し、水平の反応ガス噴射管2からは、アンモニアガスと水素ガスとを供給する。

副噴射管3から反応容器6に供給する水素ガスの流量は、10リットル/分、置換の流量は10リットル/分とする。

石英ノズル管が噴射するアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素ガスの流量は1リットル/分に調整し、この状態で、温度が安定するまで待つ。

⑦ その後、石英ノズル管から、アンモニアと水素ガスに加えて、TMGガスを噴射し始める。TMGガスの流量は、 $2.7 \times 10^{-1}$ モル/分とする。この状態で、成長が開始され、60分間成長

させる。この成長過程において、サセプター4を5rpmで回転させる。

この工程で、基板1にエビタキシャル結晶膜を成長させるときに、エビタキシャル結晶膜から放射される非外線を、 $0.96\mu\text{m}$ の非外線強度を測定する単色形決成長帯域の放射温度計で検出する。放射温度計が検出した非外線強度、すなわち、温度を第1図に示している。第1図に示すように、エビタキシャル結晶膜が成長して膜厚が増加するに従って、非外線強度は変動する。

60分成長させたエビタキシャル結晶膜を、ノマルスキー顕微鏡により膜厚分布を観測した。その結果、半導体結晶膜の膜厚は面内で $2\mu\text{m} \pm 10\%$ に入っており、非常に均一であった。

第1図の振動の1周期の時間は7.0分であり、成長時間は60分で $2.0\mu\text{m}$ 成長している。このため1周期あたりの成長膜厚は $(7.0 \times 2.0) / 60 = 0.23\mu\text{m} / \text{周期}$ である。

一方、この1周期は干渉効果が生じているなら

ば  $1/2n$  ( $1$ : 光の波長,  $n$ : GaN の屈折率) となる。-この場合  $1/2n = 0.96 / (2 \times 2.0) = 0.24 \mu\text{m}$ /周期となり、上記計算値と良い一致を示し、この方法が有効であることがわかる。

このようにリアルタイムで第1図のような振動を観測することにより成長履歴および成長速度をリアルタイムで知ることが出来る。

#### 【実施例2】

下記の工程で、サファイヤ基板1の表面に、AlNをバッファ層として成長させ、その後GaNを成長させる。

- ① よく洗浄した2インチφのサファイヤ基板13(C面)をサセプター4の上に載せる。
- ② 反応室6内の空気を十分に排気して、 $\text{H}_2$ で置換する。
- ③  $\text{H}_2$ ガスを、反応ガス噴射管2と副噴射管3から反応室6に供給しながら、サセプター4を1150℃まで上昇する。

代わって、TMGガスを  $2.7 \times 10^{-3} \text{mol/min}$  の流量で供給して、60分間でGaNを成長させる。

この時、副噴射管3と反応ガス噴射管2からは、水素とアンモニアガスとを前述の流量で供給する。

また、この成長過程において、サセプター4は5rpmで回転させる。

この工程で、基板1にエピタキシャル結晶膜を成長するときに、エピタキシャル結晶膜から放射される非外線を、0.96μmの非外線強度を測定する単色形波長零線の放射温度計で検出する。放射温度計が検出した非外線強度、すなわち、温度を第3図に示している。この図に示すように、エピタキシャル結晶膜から放射される非外線強度は振動する。

60分成長させた成長後、反応室6から基板1を取り出して、ノマルスキー顕微鏡でエピタキシャル結晶膜を観測した。その結果この実施例2で得られた半導体結晶膜は、2インチのサファイ

④ その後、この状態を10分間保持し、サファイヤ表面の酸化膜を除去する。

⑤ 次に、基板1の温度を610℃まで下ろし、

基板1の温度が610℃になると、上部の副噴射管3から水素と窒素とを、反応ガス噴射管2からはアンモニアガスと水素とトリメチルアルミニウム(TMA)ガスを噴射する。

副噴射管3から供給される水素と窒素の流量はそれぞれ10リットル/分とする。反応ガス噴射管2から噴射されるアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素の流量は1リットル/分、TMAガスの流量は  $1.2 \times 10^{-3} \text{mol/分}$  とする。

この状態を1分間保ち、サファイヤ基板1の表面にAlNのバッファ層を成長させる。

⑥ 次にTMAガスの供給のみを停止して、他のガスを供給しながら、基板1の温度を993℃まで上昇させる。

⑦ 基板1が993℃に加熱された後、TMAに

A基板全面に成長されており、その表面は鏡面で、膜厚は2インチ基板全面で  $2.4 \mu\text{m} \pm 10\%$  であった。

第3図の振動の1周期は5.5分であり、成長時間は60分で  $2.4 \mu\text{m}$  成長している。このため1周期あたりの成長膜厚は  $(5.5 \times 2.4) / 60 = 0.22 \mu\text{m}$ /周期である。

一方この周期は干渉効果が生じているならば  $1/2n$  ( $1$ : 光の波長,  $n$ : GaN の屈折率) となる。この場合、 $1/2n = 0.96 / (2 \times 2.0) = 0.24 \mu\text{m}$ /周期となり、上記、実施例の計算値と下記の干渉による理論値の計算値とが良好一致を示し、この方法がリアルタイムでの成長履歴および成長速度の特定に有効であることがわかる。

#### 【発明の効果】

以上のように、この発明の半導体結晶膜の成長方法は、エピタキシャル結晶膜から放射される光線を検出し、これによってエピタキシャル結晶膜

の成長速度を検出できる。このため、この発明の方法は、極めて簡単に安価な構造で、エピタキシャル結晶の成長状態をリアルタイムに検出できる特長がある。

このことは、MOCVD法におけるエピタキシャル結晶の成長状態の調査に極めて効果がある。例えば、反応ガスの供給量を変えて、エピタキシャル結晶の成長速度がどのように変化するか、あるいは、その他種々の条件を変化させると、エピタキシャル結晶の成長がどのように変化するかをリアルタイムに知ることができる。このため、この発明の方法は、MOCVD法において極めて有効に利用でき、産業上のメリットは絶大なものである。

さらにまた、この発明の装置は、光線センサーとエピタキシャル結晶との間に透明の副噴射管を設け、この副噴射管に不活性なガスを流しているため、反応中に副噴射管が不透明になることがない。このため、正確に連続的に、しかもリア

ルタイムにエピタキシャル結晶の成長情報を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の方法で成長させたエピタキシャル結晶から放射される光線強度を示すグラフ、第2図はこの発明の一実施例を示す半導体結晶の成長装置の概略断面図、第3図はこの発明の方法で成長させたエピタキシャル結晶から放射される光線強度を示すグラフである。

- |          |            |
|----------|------------|
| 1…基板、    | 2…反応ガス噴射管、 |
| 3…副噴射管、  | 4…サセプター、   |
| 5…シャフト、  | 6…反応室、     |
| 7…ヒータ、   | 8…光線センサー、  |
| 9…排気ポンプ、 | 10…光風、     |

出願人 日亜化学工業株式会社

代理人 弁護士 豊 嶋 隆 弘

